MACROMOLÉCULAS - POLÍMEROS

Definición ¡IMPORTANTE

Son agrupaciones muy grandes de átomos que se han formado por la unión repetida de moléculas más pequeñas o **monómeros** (*polimerización*). Pueden ser naturales (p.ej celulosa, quitina o seda) o artificiales (poliuretano o plexiglás). La mayoría de los polímeros artificiales se conocen con el nombre de plásticos, pues tienen facilidad para moldearse en caliente. Se define **mesómero** a la unidad que se repite dentro del polímero y que es diferente a la del **monómero**.

Clasificación (de polímeros artificiales[1])

Según su composición química:

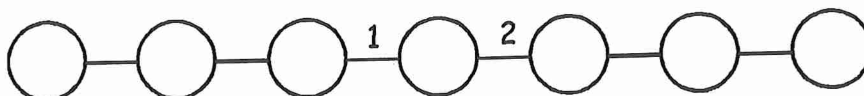
- Inorgánicos: son polímeros inorgánicos aquellos que se forman sin la intervención de hidrocarburos. Son ejemplos de polímeros inorgánicos las siliconas, azufres poliméricos, fosfacenos o la fibra de carbono.
- Orgánicos: son aquellos que se han sintetizado a partir de hidrocarburos o sus derivados.

Según sus monómeros de partida:

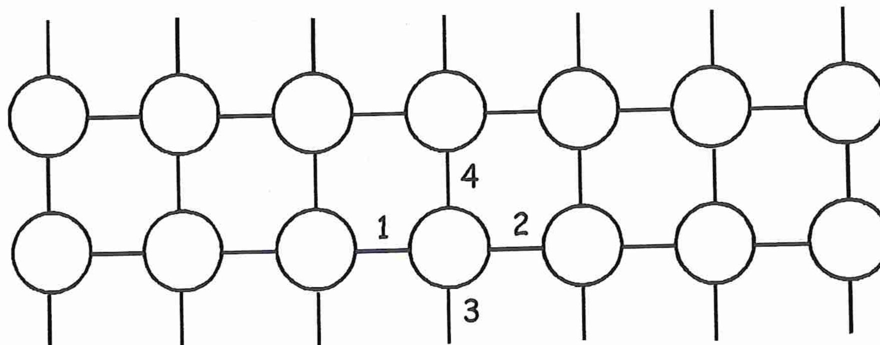
- Homopolímeros: si se han formado a partir de un tipo de monómero.
- Heteropolímeros: si se han formado a partir de dos o más monómeros distintos. También reciben el nombre de *copolímeros*.

Según la estructura de las cadenas:

- Polímeros lineales: son aquellos que tienen dos puntos de unión a la cadena.



- Polímeros ramificados: son aquellos cuyos monómeros que se unen por 3 o más puntos. A mayor grado de ramificación más rigidez del polímero.



[1] En este tema nos ocuparemos de los polímeros artificiales, es decir, aquellos fabricados por el hombre. La única excepción será el CAUCHO.

Según su respuesta al calor:

- Termoplásticos: son aquellos polímeros que se pueden fundir y remoldear varias veces sin que cambien sus propiedades. Tienen bajas temperaturas de fusión y se disuelven bien en disolventes orgánicos. Ejemplos: poliamidas y polietilenos.
- Termoestables: son aquellos polímeros que no pueden moldearse de nuevo si se derriten por calor. Esto es debido a que cuando se solidifican después provocan sólidos más rígidos que de los que provenía. Además suelen ser disolventes orgánicos y sólo se descomponen a elevadas temperaturas. Ejemplos: ebonita y baquelita.

Propiedades de los polímeros

Las propiedades de los polímeros dependen de:

a) Enlaces covalentes entre monómeros (ya visto antes)
b) Enlaces intermoleculares:
   - Puentes de hidrógeno.
   - Fuerzas de Van der Waals
   - Fuerzas hidrofóbicas.

También se suelen modificar ciertas propiedades de los polímeros añadiendo aditivos:

- Activadores: son las sustancias que dan inicio al proceso de polimerización al romper algún enlace o ionizar algún grupo funcional del monómero. Pueden recuperarse al final de la reacción como los catalizadores o quedar incluidos en el polímero en formación. Los peróxidos orgánicos son buenos activadores.
- Moderadores: frenan el crecimiento de la cadena en un punto y activan su ramificación en otro. Así se ajusta el proceso de polimerización a una longitud determinada. Por ejemplo, el tetracloruro de carbono (CCl_4) se usa como moderador en la síntesis del poliestireno.
- Estabilizantes: se añaden al polímero para evitar que se degrade con el tiempo. Por ejemplo, si se añade un poco de NaOH al cloruro de polivinilo se detiene su tendencia natural a degradarase desprendiendo HCl.
- Plastificantes: disminuyen la fragilidad y aumentan su flexibilidad.

Es importante señalar que a los polímeros que tienen propiedades plásticas se les denomina *ELASTÓMEROS*. El ejemplo más frecuente de elastómero es el caucho.

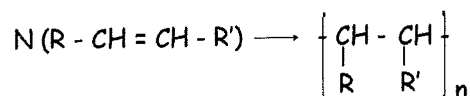
Clasificación según su proceso de OBTENCIÓN

LO MÁS IMPORTANTE

POLÍMEROS DE ADICIÓN

Son aquellos polímeros que se forman por la unión directa de monómeros a los extremos de las cadenas *sin que se elimine ningún tipo de molécula residual.*

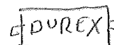
La reacción general de formación de un polímero de adición es:



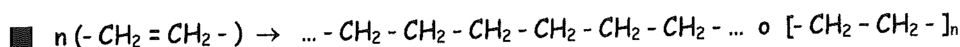
$$N(R-CH=CH-R') \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} CH - & CH \\ | & | \\ R & R' \end{array} \right]_n$$

y se llevan a cabo a temperatura y presión elevadas y con presencia de un catalizador.
A continuación se presentan dos ejemplos de reacciones de polimerización por adición:





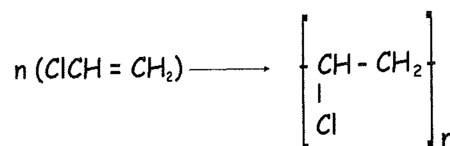




■ $n(-CH_2=CH_2-) \rightarrow \; ...-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-...$ o $[-CH_2-CH_2-]_n$

Es el polietileno. "n" suele aproximadamente de 500 y el peso molecular medio, lo mismo que en todos los polímeros, se calcula promediando los pesos de las distintas cadenas, es decir, se obtiene y se trabaja con un peso molecular medio.

■ Policloruro de vinilo (PVC)

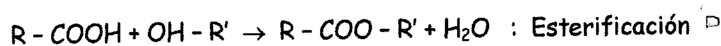


$$n\,(ClCH=CH_2) \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH-CH_2 \\ | \\ Cl \end{array} \right]_n$$

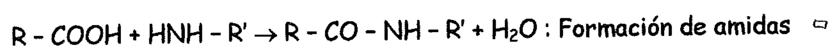
No es un polímero muy estable y resiste mal las elevadas temperaturas. Como resulta ser muy rígido se le añade plastificante.

POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN

Son aquellos que se producen con la pérdida de una pequeña molécula (p. ej. H_2O). Serían ejemplos de reacciones de condensación la esterificación y la formación de amidas.



$R-COOH + OH-R' \rightarrow R-COO-R' + H_2O$: Esterificación



$R-COOH + HNH-R' \rightarrow R-CO-NH-R' + H_2O$: Formación de amidas

Por ejemplo, el nailon 66 se forma por la condensación de unidades de ácido hexanodioico y de 1,6 hexanodiamina.
En general, si reaccionan un diácido con un dialcohol se obtiene un poliéster como el tergal; si reaccionan un diácido con una diamina se obtiene una poliamida como el nailon.

Se define **funcionalidad** como la capacidad que tiene un compuesto para reaccionar. Por lo tanto un diácido será es un compuesto que tiene funcionalidad igual a dos pues sus dos funciones carboxilo son sus puntos reactivos. Lo mismo sucede con un dialcohol.

La reacción entre un diácido y un dialcohol da origen a un éster HOOC – R – COOR' – OH cuya funcionalidad sigue siendo igual a dos. Así, este diéster puede seguir reaccionando con diácidos y dialcoholes para obtener un compuesto de gran tamaño. Si representamos a un compuesto bifuncional por *---*, la reacción de polimerización sería:



--- + *---* → *------* + *---* → *---------* + *---* → ....→ *------------------------------*

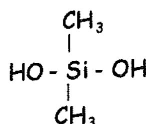
y el polímero resultante seguiría siendo bifuncional. Por lo tanto, para originar un polímero es necesario que la funcionalidad de los reactivos y de la estructura polimérica resultante sea como mínimo dos, pues la presencia de compuestos monofuncionales cortaría el proceso de polimerización.

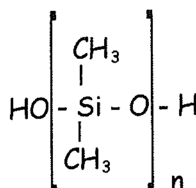
Se presentan a continuación distintos ejemplos de polímeros, comenzando con las siliconas, un ejemplo de polímero obtenido por condensación.

EJEMPLOS DE POLÍMEROS

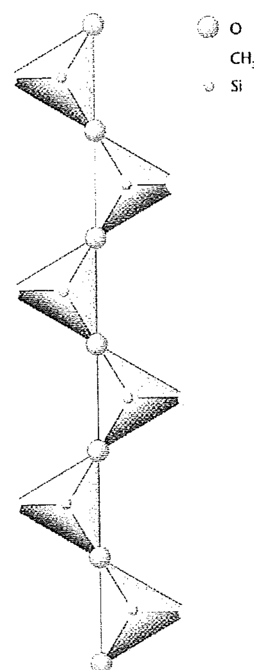
SILICONAS – De condensación

Se forman por condensación del dimetilsilanodiol:
y el polímero resultante sería:

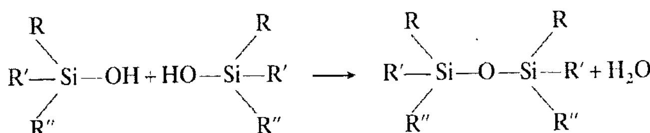


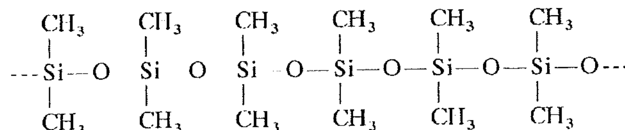


Las siliconas son polímeros inorgánicos que se usan como impermeabilizantes por el alto carácter hidrofóbico de sus grupos CH_3. También son buenos aislantes eléctricos y no son tóxicos.
Las siliconas de hasta 10 átomos de silicio son líquidas, incoloras, inodoras y muy poco volátiles. Se utilizan como lubricantes de alta temperatura, como antiespumantes y en pinturas. Las siliconas se comercializan en el mercado como fluidos, grasas, resinas o cauchos.
Debido a que son biológicamente inertes y que no reaccionan con los líquidos corporales se utilizan para implantes.



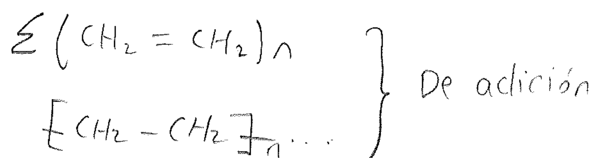
Reacción de formación de la silicona:

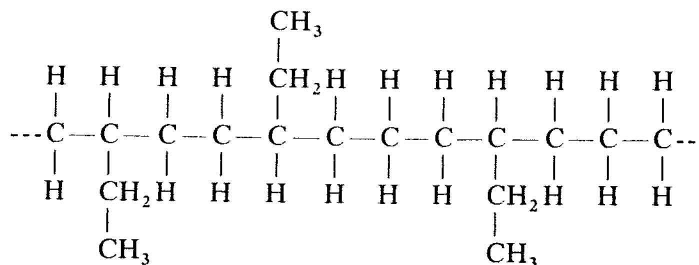




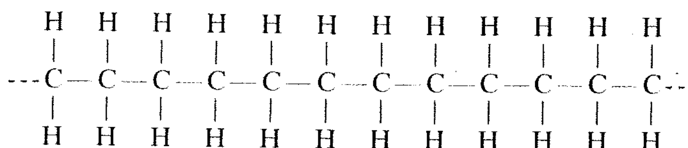
POLIETILENO

Como ya se ha indicado, el polietileno se forma por adición de eteno. El producto resultante es distinto si la reacción de adición se lleva a cabo a presiones altas o a presiones bajas.
Formación a presión alta: a unas 1000-3000 atm. Se obtiene un polietileno de baja densidad (0'915 a 0'935 g/cm^3) y con muchas ramificaciones. Es un sólido blando y flexible que se utiliza para láminas de revestimiento. Es más manejable que el de alta densidad.





Formación a presión normal y a unos 70°C de temperatura. Se obtiene un polietileno de densidad alta (0'935 - 0'975 g/cm³). Sus cadenas están sin ramificar y tiene una ordenación casi cristalina. Se utiliza para construir objetos semirrígidos como juguetes, láminas para embalaje, cubos, botellas, grifería, ...

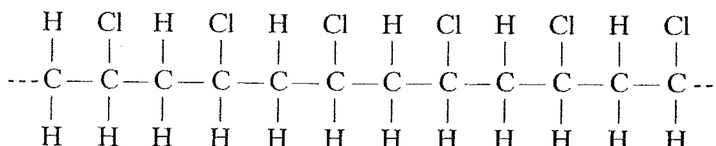


PVC (Cloruro de polivinilo)

Se trata de un polímero cuyo monómero es el cloroetano: $CH_2 = CHCl$. Es un compuesto muy duro pero frágil. Por ello es necesaria la adición de plastificantes para conferirles flexibilidad. Existen distintos grados de dureza para diferentes tipos de PVC.

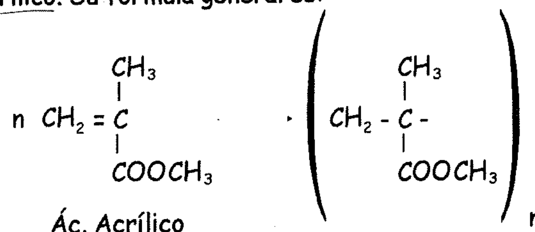
- Puede ser un sólido rígido que compita con el hierro.
- Puede llegar a ser un compuesto blando que se usa para junturas de ventanas y puertas, para aislamiento de cables, botes neumáticos, forros para libros,...

El PVC tiene muy poca biodegradabilidad y su combustión en plastas incineradoras produce dioxinas que tienen un fuerte carácter oncogénico. Por todo esto, la eliminación del PVC del mercado es uno de los objetivos de las asociaciones ecologistas.



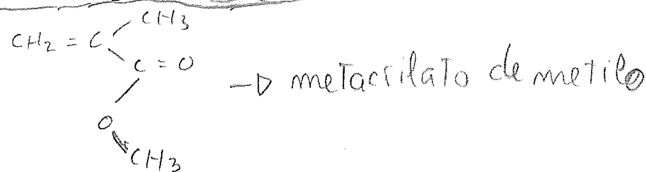
PLEXIGLÁS = Metacrilato

También llamado vidrio acrílico. Su fórmula general es:



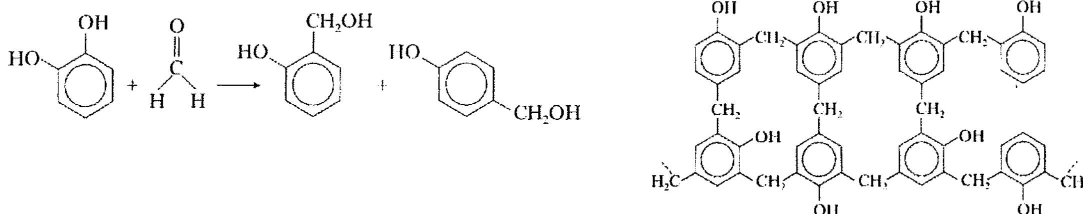
Ác. Acrílico

El plexiglás tiene la misma transparencia que el vidrio pero no se astilla pues tiene una gran resistencia mecánica. Por eso se utiliza como material para gafas de seguridad, mamparas antibala, vidrios de automóviles y aviones y vidrios de relojes.



BAQUELITA

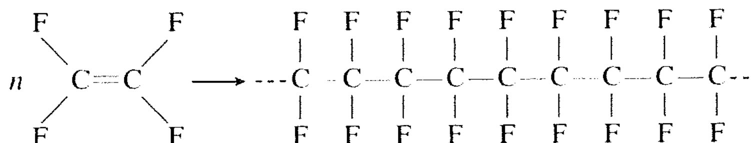
Es un polímero termoplástico que ya se sintetizó en 1902. Se forma por condensación de un fenol y del metanal. El producto resultante es una red tridimensional rígida y algo quebradiza que se sintetiza en los siguientes pasos:



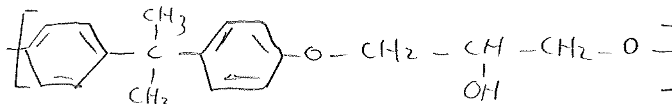
Como se ve, la base dela polimerización es el ataque del aldehído sobre el anillo fenólico.

TEFLÓN

Es una macromolécula resultado de la polimerización del tetrafluoroeteno $CF_2 = CF_2$. Es el plástico más resistente al calor y al ataque de sustancias químicas. Es también incombustible y tiene propiedades antiadherentes.
Se utiliza como revestimiento de sartenes y otros útiles de cocina y materiales eléctricos expuestos a altas temperaturas.



RESINAS EPOXI → pegamentos más importantes

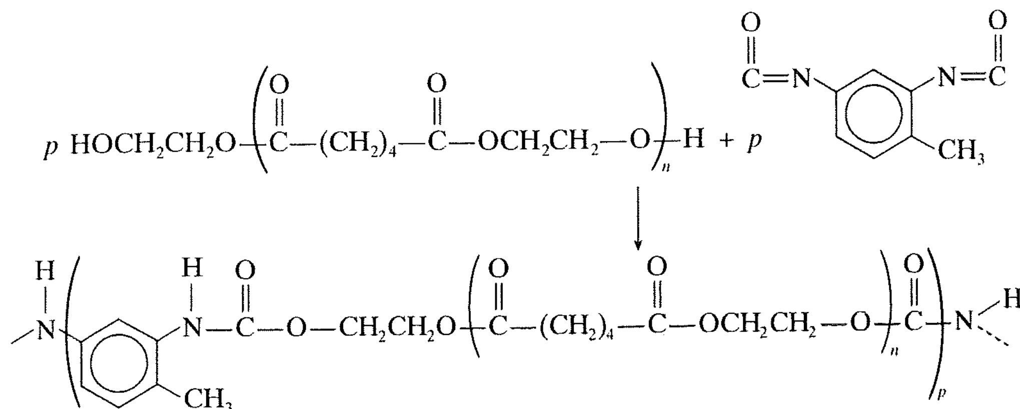


Son pegamentos de gran poder.
Su síntesis se produce en dos etapas:

a) Formación de un polímero de bajo peso molecular con grupos epoxi muy reactivos.
b) Agente de entrecruzamiento de cadenas (suele ser una poliamina)

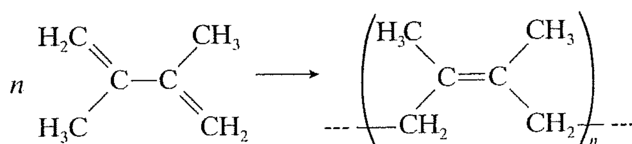
POLIURETANOS

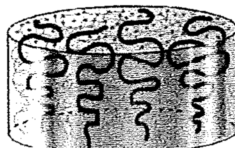
Se utiliza para la fabricación de espumas de relleno para colchones. Se le suele añadir dióxido de carbono para que se solidifique.
Se forman a partir de un prepolímero con grupos alcohol terminales. En un segundo paso se añade diisocianato. Se trata, por tanto, de un proceso de polimerización por condensación.



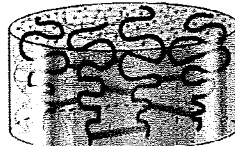
CAUCHO

Es el único hidrocarburo polimérico natural. Se extrae del árbol *Hevea brasisliensis*. Se forma a partir del isopreno (2-metil-1,3-butadieno) que también es precursor de un grupo de lípidos - los terpenos - entre los que se encuentran los carotenos (vitamina A) y algunos olores y esencias naturales.

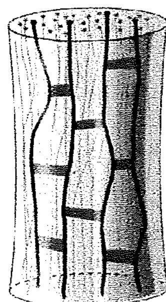




Caucho sin vulcanizar



Caucho vulcanizado

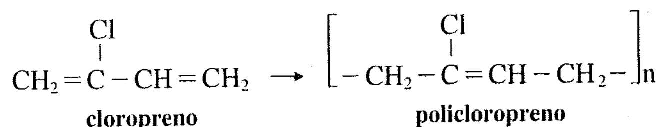


Caucho vulcanizado estirado

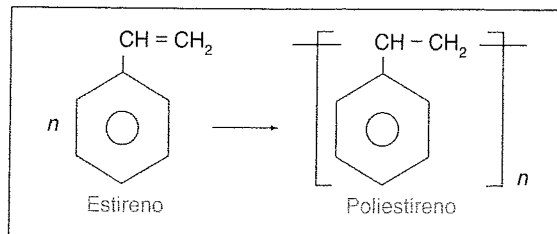
El polímero tal cual se produce en la planta carece de resistencia y elasticidad para su uso, por lo que se le somete a una reacción con azufre (+ 3 % de S) llamada **vulcanización** que aumenta su resistencia y elasticidad. Esta reacción consiste en formar puentes disulfuro entre las cadenas de caucho. El proceso de vulcanización fue inventado en 1839 por *Charles Goodyear*.

Un caucho vulcanizado con un 30-50 % de caucho da lugar a la **EBONITA** que se utiliza en la fabricación de instrumentos musicales.

También existen cauchos sintéticos como el **NEOPRENO** que proviene de la polimerización del cloropeno y cuyo proceso particular de "vulcanización" no es con azufre sino con óxido de cinc (ZnO).



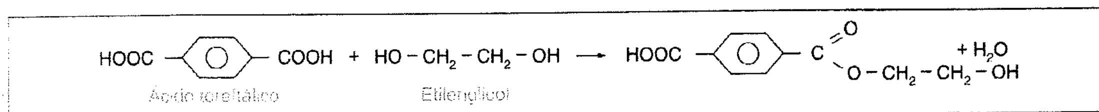
POLIESTIRENO



Se forma por adición de n unidades de estireno. Tiene excelentes propiedades eléctricas y una buena estabilidad térmica. Se utiliza como aislante, en la fabricación de juguetes y, en forma de espuma, para embalajes y aislamiento. (es el "corcho blanco").

POLIÉSTERES

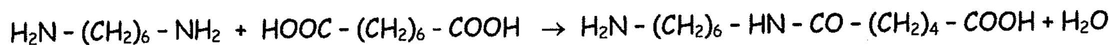
Es el resultado de la reacción del ácido tereftálico (ácido 1,4 - bencenodicarboxílico) con el etilenglicol (1,2 - etanodiol).



Este polímero forma fibras muy resistentes que, mezcladas con otro tipo de fibras, da lugar a tejidos de gran aceptación comercial; se comercializa con el nombre de *dacrón* (EE.UU.) o tergal (Europa) y se caracterizan por ser inarrugables. El poliéster también se utiliza en la fabricación de cintas magnéticas, envases, alfombras, en la construcción, etc.

POLIAMIDAS

El nailon-6,6 es una poliamida que se prepara por la reacción de 1,6-hexanodiamina con ácido hexanodioico (ácido adípico):



$$H_2N - (CH_2)_6 - NH_2 + HOOC - (CH_2)_6 - COOH \rightarrow H_2N - (CH_2)_6 - HN - CO - (CH_2)_4 - COOH + H_2O$$

La incorporación sucesiva de diácido por un extremo y diamina por el otro da origen a la poliamida, cuyo mesómero es:



$$[- HB - (CH_2)_6 - HN - CO - (CH_2)_4 - CO -]_n$$

Los números 6,6 hacen referencia al número de átomos de carbono del ácido y de la amina.

Las excepcionales propiedades del nailon han inducido a la búsqueda de nuevas fibras con mejores propiedades mecánicas. Uno de estos nuevos materiales es el **kevlar**, polímero que resulta de la condensación del ácido tereftálico con el 1,4 - diaminobenceno. Las fibras y cuerdas kevlar tienen la resistencia del acero y una gran estabilidad frente a temperaturas elevadas. Por este motivo son adecuadas para la fabricación de guantes, chalecos antibala y material deportivo de alta resistencia.

PROBLEMAS

Nº 1 – Asturias 1999

a) ¿Qué se entiende por polímero?. ¿Y por monómero?
b) ¿Qué condición debe cumplir un monómero para dar un polímero por adición?. Porga al menos un ejemplo de este tipo de polímeros, incluyendo su reacción de obtención.
c) ¿En qué consiste una reacción de condensación?. ¿Cómo pueden estas reacciones ser usadas para obtener polímeros?. Pon al menos un ejemplo de este tipo de polímeros, incluyendo su reacción de obtención.

Nº 2 – Madrid 1999

En condiciones adecuadas el 1,1,2,2 – tetrafluoreteno se polimeriza dando politetrafluoroeteno (teflón), un polímero muy usado como revestimiento antiadherente para utensilios de cocina.
a) Formule la reacción de polimerización.
b) Explique si se trata de una polimerización por adición o por condensación.
c) Razone si el polímero es un homopolímero o un copolímero.
d) Las propiedades físicas del polímero se deben, sobre todo, al elevado porcentaje de flúor que contiene el monómero. ¿Cuál es dicho porcentaje?.
Masas atómicas: C = 12 ; F = 19.

Nº 3 – Baleares 98

El polietileno y el cloruro de polivinilo(PVC) son dos polímeros de interés industrial, que se utilizan en la fabricación de tuberías, botellas, etc. Los monómeros a partir de los cuales se sintetizan son, respectivamente, eteno y cloroeteno (también llamado cloruro de vinilo).
a) Formule los dos monómeros.
b) Describa las reacciones de polimerización.
c) Desde el punto de vista medioambiental, la combustión de uno de los dos está más contraindicada que la del otro. ¿De cuál se trata?. ¿Por qué?

Nº 4 – Murcia 98

Explique muy brevemente, ilustrando sus afirmaciones con algún ejemplo significativo, qué diferencias existen entre la polimerización por condensación y por adición.

Nº 5 – Comunidad Valenciana 98

El teflón es un polímero que se obtiene por adición de moléculas del monómero tetrafluoroeteno.
a) Escriba la fómula desarrollada del tetrafluoroeteno y dibuje una porción de cadena de teflón.
b) Calcule el porcentaje en peso de carbono y flúor en el tetrafluoreteno.
Masas atómicas: C = 12 ; F = 19.

TABLA DE POLÍMEROS

POLÍMERO	MONÓMERO	FÓRMULA POLÍMERO	USOS
POLIETILENO	$CH_2=CH_2$ eteno o etileno	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	Tuberías, persianas, juguetes y artículos domésticos moldeados por inyección, recubrimiento de alambres y cables, botellas, vasos,
POLIPROPILENO	$CH_2=CH(CH_3)$ Propeno o propileno	$....-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-....$	Alfombras, partes de coches y camiones, artículos del hogar, películas de empaquetado,...
CLORURO DE POLIVINILO - PVC	$CH_2=CH(Cl)$ Cloroeteno o cloruro de vinilo	$....CH_2-CH(Cl)-CH_2-CH(Cl)-....$	Tuberías, envases, puertas, tubos, recubrimientos para pisos, discos,...
TEFLÓN	$F_2C=CF_2$ tetrafluoroetileno	$....CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-....$	Aislante eléctrico, utensilios de cocina (sartenes),
POLIESTIRENO	$CH_2=CH(C_6H_5)$ Fenileteno (estireno)	$....-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-....$	Recipientes (estirofoam), juguetes, equipo deportivo, bandejas y recipientes para alimentos, aislante
POLIMETACRILATO DE METILO (Plexiglás)	$CH_2=C(COOCH_3)(CH_3)$ Metil metacrilato	$....-CH_2-C(COOCH_3)(CH_3)-CH_2-C(COOCH_3)(CH_3)....$	Equipos ópticos, muebles, accesorios, objetos de apariencia clara, transparentes y resistentes.
POLIACRONITRILO	$CH_2=CH(C\equiv N)$ Cianoeteno (acrilonitrilo)	$....-CH_2-CH(CN)-CH_2-CH(CN)-....$	Suéteres, ropa en general, alfombras,...
BAQUELITA	HO–C_6H_4–CH_2OH 2 - hidroximetil - fenol	Red de anillos fenólicos (OH) unidos por puentes CH_2 (....CH_2–, CH_2...., OH)	Mangos de herramientas, interruptores y enchufes eléctricos,...